PCT WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM Internationales Biro

INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation 6:

C11D 3/39, C01B 15/10

(11) Internationale Veröffentlichungsnummer:

WO 96/14388

A1 (43) Internationales

Veröffentlichungsdatum:

17. Mai 1996 (17.05.96)

(21) Internationales Aktenzeichen:

PCT/EP95/04102

- (22) Internationales Anmeldedatum: 19. Oktober 1995 (19.10.95)
- (81) Bestimmungsstaaten: CA, CN, CZ, FI, HU, JP, KR, PL, RU, SK, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).

(30) Prioritätsdaten:

P 44 39 069.6

2. November 1994 (02.11.94) DE

Veröffentlicht

Mit internationalem Recherchenbericht.

- (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): DE-GUSSA AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; Weissfrauenstrasse 9, D-60311 Frankfurt (DE).
- (72) Erfinder; und
- (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): BEWERSDORF, Martin [DE/DE]; Kasseler Strasse 22, D-63571 Gelnhausen (DE). BERTSCH-FRANK, Birgit [DE/DE]; Scheffelstrasse 4c, D-79613 Rheinfelden (DE). KLASEN, Claas-Jürgen [DE/DE]; Am Silberberg 19c, D-63579 Freigericht (DE). LIESER, Thomas [DE/DE]; Treuener Strasse 1, D-63457 Hanau (DE). SCHÜTTE, Rüdiger [DE/DE]; Im Goldenen Ring 11, D-63755 Alzenau (DE).
- (54) Title: PERCARBONATE-CONTAINING WASHING; BLEACHING AND CLEANING AGENT COMPOSITION
- (54) Bezeichnung: PERCARBONATHALTIGE WASCH-, BLEICH- UND REINIGUNGSMITTELZUSAMMENSETZUNG

(57) Abstract

The invention concerns washing, bleaching and cleaning agent compositions containing coated alkali metal percarbonate, in particular sodium percarbonate, and conventional components of such compositions, including in particular silicate-like builders. Compositions according to the invention, which have good stability during storage yet dissolve rapidly and thus render extension of the washing, bleaching or cleaning period unnecessary, contain an alkali metal percarbonate with an O_a^+ content in the composition of at least 70 %, a dissolution time of the alkali metal percarbonate in water of less than 10 minutes, determined under specific test conditions in each case, and a morphology index MI greater than 0.03, in particular greater than 0.04, in which: MI = 0.0448 . CV + 3.61 . 10^6 . d^{-3} ; CV = σ/d ; $\sigma = \sqrt{\Sigma(d_i-d)^2 \cdot w/100}$ and $d = \Sigma d_i \cdot w/100$.

(57) Zusammenfassung

Die Erfindung betrifft Wasch-, Bleich- und Reinigungsmittelzusammensetzungen, enthaltend umhülltes Alkalimetallpercarbonat, insbesondere Natriumpercarbonat, und übliche Bestandteile derartiger Zusammensetzungen, darunter insbesondere silikatische Builder. Erfindungsgemäße Zusammensetzungen, welche einerseits eine hohe Lagerstabilität aufweisen, sich andererseits aber rasch lösen und damit eine Verlängerung der Wasch-, Bleich- und Reinigungsdauer erübrigen, enthalten ein Alkalimetallpercarbonat mit einem O_a^* -Erhalt in der Zusammensetzung von mindestens 70 %, einer Lösezeit des Alkalimetallpercarbonats in Wasser von weniger als 10 Minuten, jeweils bestimmt unter definierten Testbedingungen, und ein Morphologieindex MI größer 0,03, insbesondere größer 0,04, wobei gilt: MI = 0,0448 . CV + 3,61 . 10^6 . d^{-3} ; CV = σ/d ; $\sigma = \sqrt{\Sigma(d_i-d)^2}$. w/100 und $d = \Sigma d_i$. w/100.

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AT	Osterreich	GA	Gabon	MR	Mauretanien
AU	Australien	GB	Vereinigtes Königreich	MW	Malawi •
BB	Barbados	GE	Georgien	NE	Niger
BE	Belgien	GN	Guinea	NL	Niederlande
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	NO	Norwegen
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	NZ	Neusceland
BJ	Benin	IE	Irland	PL	Polen
BR	Brasilien	П	Italien	PT	Portugal
BY	Belanus	JP	Japan	RO	Ruminien
CA	Kanada	KE	Kenya	RU	Russische Föderation
CF CF	Zentrale Afrikanische Republik	KG	Kirgisistan	SD	Sudan
CG	Kongo	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SE	Schweden
CH	Schweiz	KR	Republik Korea	SI	Slowenien
a.	Côte d'Ivoire	KZ	Kasachstan	SK	Slowakei
CM	Kamerun	u	Liechtenstein	SN	Senegal
CN	China	LK	Sri Lanka	TD	Tachad
cs	Tschechoslowakei	LU	Luxemburg	TG	Togo
	Tschechische Republik	LV	Lettland	TJ	Tadschikistan
CZ	•	MC	Monaco	TT	Trinidad und Tobago
DE	Deutschland		Republik Moldau	UA	Ukraine
DK	Dänemark	MD			Vereinigte Staaten von Amerika
ES	Spanien	MG	Madagaskar	US	_
FI	Finnland	ML	Mali	UZ	Usbekistan
FR	Frankreich	MN	Mongolei	VN	Vietnam
				VN	Vietnam

1

Percarbonathaltige Wasch-, Bleich- und Reinigungsmittelzusammensetzung

5 Beschreibung

Alkalimetallpercarbonat.

Die Erfindung richtet sich auf eine teilchenförmige Wasch-, Bleich- oder Reinigungsmittelzusammensetzung, welche umhülltes Alkalimetallpercarbonat als Bleichkomponente und übliche Bestandteile eines Wasch-, Bleich- oder 10 Reinigungsmittels, darunter insbesondere silikatische Builder, enthält. Die bevorzugt umhülltes Natriumpercarbonat enthaltende Zusammensetzung weist eine hohe Lagerstabilität und eine gezielt einstellbare Freisetzung des Alkalimetallpercarbonats auf. Die Erfindung 15 richtet sich ferner auf ein Verfahren zur Herstellung der Zusammensetzung sowie auf das hierin eingesetzte

Aktivsauerstoffverbindungen, welche beim Lösen in Wasser Wasserstoffperoxid freisetzen, finden in Wasch-, Bleich-20 und Reinigungsmittelzusammensetzungen als Bleichkomponente breite Anwendung. Die genannten Zusammensetzungen enthalten außer der Bleichkomponente auch Gerüstsubstanzen, sogenannte Builder, wie insbesondere Zeolithe und Schichtsilikate auf Alumosilikatbasis, und üblicherweise 25 ein oder mehrere oberflächenaktive Substanzen (Tenside) sowie Bestandteile aus der Reihe alkalischer und/oder anorganischer Elektrolyte, Bleichaktivatoren, wie N-Acylverbindungen und O-Acylverbindungen, Stabilisatoren, optische Aufheller, Schauminhibitoren, Enzyme, 30 Antidepositionsmittel, Desinfektionsmittel, Korrosionsinhibitoren, Duftstoffe, Farbstoffe, Mittel zur

Regulierung des pH-Wertes und im Falle der Reinigungsmittel auch abrasiv wirkende Stoffe.

Während Natriumperborat-tetrahydrat und Natriumperboratmonohydrat als Bleichmittel in den genannten
Zusammensetzungen seit langem eingesetzt werden, besteht in
jüngerer Zeit zunehmend Interesse an borfreien
5 Bleichkomponenten, insbesondere an Natriumpercarbonat
(2 Na₂CO₃ · 3 H₂O₂). Aufgrund der ungenügenden

- Bleichkomponenten, insbesondere an Natriumpercarbonat (2 Na₂CO₃ · 3 H₂O₂). Aufgrund der ungenügenden Lagerstabilität des Natriumpercarbonats in warm-feuchter Umgebung, insbesondere in Gegenwart üblicher Bestandteile der Wasch-, Bleich- und Reinigungsmittel, wobei besonders
- 10 silikatische Builder die Lagerstabilität mindern, kommt der Auswahl eines möglichst stabilen Natriumpercarbonats eine große praktische Bedeutung zu. Demgemäß ist die Fachwelt bemüht, Natriumpercarbonat in den genannten Zusammensetzungen in Form eines herstellungsbedingt
- ausreichend stabilen Produktes oder in Form eines durch Aufbringen einer Umhüllung stabilisierten Produktes einzusetzen, um einen nicht-tolerablen Aktivsauerstoffverlust (O_a -Verlust) während der Lagerung zu vermeiden.
- 20 Stabilisiertes Natriumpercarbonat, das durch Aufbringen einer Hüllschicht auf einen Natriumpercarbonatkern erhältlich ist, ist aus vielen Dokumenten bekannt: Gemäß DE-OS 24 17 572 und DE-PS 26 22 610 enthält die stabilisierende Umhüllung Stoffe aus der Reihe
- 25 Natriumcarbonat, Natriumsulfat und Natriumsilikat; gemäß
 US-Patent 4,325,933 läßt sich Natriumpercarbonat unter
 Verwendung eines Erdalkalimetallsalzes, insbesondere
 Magnesiumsulfat, stabilisieren. Auch Borverbindungen, wie
 Borsäuren (DE-PS 28 00 916), Borate (DE-OS 33 21 082) und
- Perborate (DE-PS 26 51 442 und DE-PS 28 10 379) sind als Natriumpercarbonat umhüllende Stabilisatoren bekannt. Schließlich kann die stabilisierend wirkende Umhüllung auch organische Verbindungen, wie beispielsweise Fettsäuren (DE-OS 41 09 954) oder organische Polymere, etwa
- 35 Polycarboxylate und Zelluloseverbindungen (DE-OS 41 09 953) enthalten. Besonders wirksam umhüllte

Natriumpercarbonatpartikel mit einer vorzugsweise zweischichtigen Umhüllung, eine Magnesiumverbindung in der ersten Schicht und Soda sowie Alkalimetallsilikat in der zweiten Schicht, lehrt die noch nicht veröffentlichte 5 deutsche Patentanmeldung P 43 24 104.2. Eine stabilisierende Umhüllung um Natriumpercarbonat läßt sich, wie die genannten Dokumente zeigen, dadurch herstellen, daß Natriumpercarbonat mit einer eine oder mehrere stabilisierende Hüllkomponenten enthaltenden wäßrigen 10 Lösung mit Natriumpercarbonat kontaktiert und gleichzeitig oder daran anschließend Wasser verdampft wird.

In der EP-A 0 451 893 wird eine teilchenförmige bleichende Waschmittelzusammensetzung offenbart, welche ein Zeolith enthaltendes Basispulver und teilchenförmiges 15 Alkalimetallpercarbonat, insbesondere Natriumpercarbonat, enthält, wobei das Alkalimetallpercarbonat einen in diesem Dokument definierten Morphologieindex von kleiner 0,06 aufweist. Der Morphologieindex (MI) verknüpft für Kornverteilungen den mittleren Korndurchmesser und die 20 Standardabweichung der Kornverteilung gemäß der Formel $MI = 0.048 \cdot CV + 3.61 \cdot 10^6 \cdot d^{-3}$, wobei der Variationskoeffizient CV = σ/d und $\sigma = \sqrt{\sum (d_i - d)^2} \cdot w_i/100$ und $d = \sum d_i \cdot w_i / 100$ ist. Gemäß diesem Dokument wird die Lagerstabilität eines Zeolith und Natriumpercarbonat 25 enthaltenden Waschmittels dann günstig beeinflusst, wenn ein Natriumpercarbonat mit einem Morphologieindex von kleiner 0,06, dies entspricht einem Produkt mit einem mittleren Korndurchmesser von größer etwa 0,4 mm, zugegen ist. In diesem Dokument wird ferner darauf hingewiesen, daß 30 bei Verwendung eines Natriumpercarbonats mit einem Morphologieindex von kleiner 0,06, vorzugsweise kleiner 0,04 und insbesondere kleiner 0,03 eine ausreichende Lagerstabilität der Waschmittelzusammensetzung erzielt und damit die Verwendung eines gegebenenfalls aufwendig

herzustellenden umhülltem Natriumpercarbonats überflüssig wird.

Die Erfinder der vorliegenden Anmeldung haben handelsübliches, nicht-umhülltes Natriumpercarbonat mit 5 unterschiedlichem Morphologieindex - gemäß der Definition in der EP-Anmeldung 0 451 893 - in Abmischung mit einem handelsüblichen Waschmittelturmpulvers bezüglich ihrer Lagerstabilität untersucht. Bestimmt wurde der Oa-Erhalt nach 2-, 4- und 8-wöchiger Lagerung bei 30 °C und 80 % 10 relativer Feuchte, wobei zu Kontrollzwecken jeweils eine analoge, bezüglich des Oa-Gehalts gleiche Zusammensetzung, enthaltend Natriumperborat-monohydrat anstelle Natriumpercarbonat, mitgetestet wurde: Innerhalb der ersten 4 Wochen nimmt der Oa-Erhalt der Zusammensetzungen in 15 Übereinstimmung mit dem genannten EP-Dokument ab; bei 8-wöchiger Lagerung ist jedoch keine Übereinstimmung mit der Lehre des genannten EP-Dokuments zu erkennen. Es wurde ferner festgestellt, daß auch unter Verwendung eines Natriumpercarbonats mit einem sehr niedrigen 20 Morphologieindex, hergestellte Waschmittel keine ausreichende Langzeitstabilität – gemessen am O_a -Erhalt – aufweisen. Untersuchungen zeigten, daß sich durch Verwendung von umhülltem Natriumpercarbonat als Bleichkomponente in Waschmittelzusammensetzungen eine 25 wesentlich höhere Lagerstabilität erzielen läßt, als dies durch die Auswahl eines nicht-umhüllten Natriumpercarbonats mit niedrigem Morphologieindex möglich ist. Schließlich wurde bei umhülltes Natriumpercarbonat enthaltenden Waschmittelzusammensetzungen während der ersten 4 Wochen 30 Lagerzeit praktisch keine Abhängigkeit der Stabilität vom Morphologieindex des umhüllten Natriumpercarbonats beobachtet; lediglich nach 8-wöchiger Lagerung zeigen sich die erwarteten, vom Morphologieindex abhängigen Stabilitätsunterschiede. Die Vergleichsbeispiele belegen 35 die zuvor dargestellten Befunde. Obgleich somit Waschmittelzusammensetzungen mit umhülltem

Natriumpercarbonat als Bleichkomponente auch unter feuchtwarmen Lagerbedingungen eine befriedigende Lagerstabilität aufweisen, haftet ihnen ein anderer Nachteil an, nämlich eine zu lange Lösezeit als Bleichkomponente: Gerade

- 5 besonders lagerstabile Produkte, wie insbesondere durch Wirbelschicht-Sprühgranulation hergestellte und anschließend umhüllte Natriumpercarbonate sowie Percarbonate mit höherem Anteil an löslichkeitsmindernden Hüllkomponenten, etwa Alkalisilikaten, weisen eine
- 10 Lösezeit, bestimmt unter definierten Lösebedingungen in Wasser, von weit über 10 Minuten, teilweise über 30 Minuten, auf. Diese verlängerte Lösezeit ist unerwünscht, da sie eine verlängerte Waschzeit erforderlich macht.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist demgemäß, umhüllte
15 Alkalimetallpercarbonat enthaltende Wasch-, Bleich- und
Reinigungsmittel zur Verfügung zu stellen, welche
einerseits eine hohe Lagerstabilität bezüglich des
Oa-Erhalts aufweisen, andererseits aber keine Verlängerung
der Wasch-, Bleich- und Reinigungszeit erforderlich machen.

- 20 Das in den Zusammensetzungen enthaltene umhüllte Alkalimetallpercarbonat muß sich also in weniger als 10 Minuten lösen. Vorzugsweise sollte auch ein Weg aufgezeigt werden, wie die Lösezeit des umhüllten Alkalimetallpercarbonats in den Zusammensetzungen
- 25 zuverlässig zwischen etwa 1/2 Minute bis weniger als 10 Minuten eingestellt werden kann.

Überraschenderweise wurde gefunden, daß sich der Morphologieindex eines umhüllten Alkalimetallpercarbonats, das in Gegenwart von üblichen Wasch- oder

30 Bleichmittelkomponenten die gewünschte Aktivsauerstoffstabilität aufweist, als Auswahlkriterium für ein in der gewünschten Lösezeit lösliches umhülltes Alkalimetallpercarbonat eignet.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist demgemäß eine 35 teilchenförmige Wasch-, Bleich- oder

Reinigungsmittelzusammensetzung, enthaltend umhülltes Alkalimetallpercarbonat und übliche Wasch-, Bleich- oder Reinigungsmittelbestandteile, insbesondere silikatische Builder, mit einem O_a *-Erhalt der Zusammensetzung nach 5 8-wöchiger Lagerung bei 30 °C und 80 % relativer Feuchte von mindestens 70 %, wobei der Oa*-Erhalt das in Prozent ausgedrückte Verhältnis des Oa-Erhalts der Zusammensetzung $zum O_a$ -Erhalt einer in gleicher Weise gelagerten Oa-gleichen analogen Zusammensetzung mit Natriumperborat-10 monohydrat anstelle des umhüllten Natriumpercarbonats ist, einer Lösezeit des umhüllten Alkalimetallpercarbonats von weniger als 10 Minuten, gemessen als Lösezeit für 95 %ige Auflösung in Wasser bei 15 °C und einer Konzentration von 2 g/l Wasser, und einem Morphologieindex MI des umhüllten 15 Alkalimetallpercarbonats von größer 0,03, wobei MI durch die Formel MI = $0.0448 \cdot CV + 3.61 \cdot 10^6 \cdot d^{-3}$, der Variationskoeffizient CV durch die Formel CV = σ/d , die mittlere Korngröße d durch die Formel $d = \sum d_i \cdot w_i / 100$ und die Standardabweichung σ durch die Formel $\sigma = \sqrt{\sum (d_i - d)^2} \cdot w_i / 100$ 20 definiert sind, worin d $_{
m i}$ für die mittlere Partikelgröße (arithmetisches Mittel zwischen zwei Sieben) der Korngrößenfraktion i und w_i für den Gewichtsanteil dieser Fraktion stehen und die Fraktionen aus der Siebung unter Verwendung von Sieben im etwa 0,1 mm-Abstand von 0,1 bis 25 0,8 mm und eines 1,0 mm Siebes erhalten werden.

Bei ausreichender Umhüllung eines Alkalimetallpercarbonats ist seine Lagerstabilität (O_a-Erhalt) in einer Waschmittelzusammensetzung praktisch nicht mehr vom Morphologieindex abhängig; mit abnehmendem Morphologieindex innerhalb des beanspruchten Bereichs nimmt aber die Lösezeit des umhüllten Alkalimetallpercarbonats signifikant zu. Durch die Auswahl eines ausreichend lagerstabilen umhüllten Alkalimetallpercarbonats mit einem bestimmten Morphologieindex ist es möglich, zu anspruchsgemäßen Zusammensetzungen zu gelangen, in welchen sich das umhüllte Alkalimetallpercarbonat innerhalb der gewünschten Zeit

löst. Bevorzugte Zusammensetzungen enthalten umhülltes Alkalimetallpercarbonat, dessen Kern durch Wirbelschicht-Sprühgranulation hergestellt wurde. Der erfindungsgemäßen Lehre, zum Zweck des Erhalts einer ausreichend kurzen Lösezeit ein Percarbonat mit einem MI von größer 0,03 auszuwählen, kommt bei Wirbelschicht-Sprühgranulaten besondere Bedeutung zu. Es ist zweckmäßig, bereits bei der Herstellung des Alkalimetallpercarbonatkerns durch Wirbelschicht-Sprühgranulation die Bedingungen so zu wählen, daß ein MI-Wert von größer 0,03 resultiert.

Figur 1/1 zeigt den Zusammenhang zwischen der Lösezeit der beispielhaft untersuchten umhüllten Natriumpercarbonate mit dem Morphologieindex: Bei einem Morphologieindex im Bereich um 0,03 bis 0,04 zeigen die Kurven einen Wendepunkt.

- 15 Erfindungsgemäße Zusammensetzungen enthalten vorzugsweise umhülltes Natriumpercarbonat der Formel 2 Na₂CO₃ · 3 H₂O₂ mit einem Morphologieindex von größer 0,04; Zusammensetzungen mit einer sehr kurzen Lösezeit enthalten ein umhülltes Alkalimetallpercarbonat mit einem
- 20 Morphologieindex von größer 0,06.

Erfindungsgemäße Wasch-, Bleich- oder
Reinigungsmittelzusammensetzungen enthalten umhülltes
Alkalimetallpercarbonat, vorzugsweise umhülltes
Natriumpercarbonat. Eine stabilisierende Umhüllung
25 aufweisende Natriumpercarbonatpartikel sind aus zahlreichen
Dokumenten bekannt - beispielhaft wird auf die einleitend
genannten Dokumente verwiesen. Bevorzugte erfindungsgemäß
einsetzbare umhüllte Natriumpercarbonatpartikel weisen
einen Kern aus Natriumpercarbonat und eine Umhüllung aus
30 einer oder mehreren Verbindungen in wasserfreier oder
Hydratform aus der Reihe Soda, Natriumbicarbonat, Alkaliund Erdalkalimetallsalze von Mineralsäuren, insbesondere
Natrium- und Magnesiumsulfat, Alkalimetall- und
Erdalkalimetallsilikate, Alkalimetallborate und -perborate
35 auf. Eine besonders wirksame Umhüllung, welche zu einer

hohen Lagerstabilität, d.h. einem geringen Aktivsauerstoffverlust während der Lagerung des umhüllten Natriumpercarbonats in Gegenwart von Waschmittelbestandteilen führt, basiert auf einer 5 Kombination aus Soda, Natriumsulfat und Wasserglas oder einer Kombination aus Magnesiumsulfat, Soda und Wasserglas, wobei die genannten Stoffe in einer oder in mehreren Schichten angeordnet sein können. Die Hüllmenge richtet sich nach dem gewünschten Stabilisierungseffekt: Mit 10 zunehmender Hüllmenge nimmt die Lagerstabilität zu, andererseits aber die Wasserlöslichkeit, insbesondere wenn die Umhüllung Alkalimetallsilikat enthält, ab. Da durch die Hüllmenge auf dem Natriumpercarbonatkern der Aktivsauerstoffgehalt des umhüllten Produktes abnimmt, wird 15 die Hüllmenge in der Regel unterhalb 25 Gew.-%, bezogen auf den Natriumpercarbonatkern, liegen, vorzugsweise unter 15 Gew.-%. Obgleich bereits eine Hüllmenge unterhalb 1 Gew.-% zu einer merklichen Stabilitätssteigerung führen kann, enthalten die erfindungsgemäß zu verwendenden umhüllten 20 Natriumpercarbonatpartikel vorzugsweise eine Hüllmenge von mindestens 1 Gew.-%, bezogen auf den Natriumpercarbonatkern. Um einerseits den Erfordernissen an die Lagerstabilität gerecht zu werden, andererseits ein Produkt mit einem möglichst hohen Aktivsauerstoffgehalt in 25 den Wasch-, Bleich- und Reinigungsmittelzusammensetzungen einsetzen zu können, wird die Hüllmenge vorzugsweise 2 bis 12 Gew.-%, besonders bevorzugt 3 bis 8 Gew.-%, bezogen auf den Natriumpercarbonatkern, ausmachen.

Die anspruchsgemäß definierte Lösezeit gibt an, in welcher Zeit sich 95 % des umhüllten Alkalimetallpercarbonats bei einer Konzentration von 2 g/l bei 15 °C in Wasser gelöst haben, wobei während der Untersuchung gerührt wird. Die Bestimmung erfolgt zweckmäßigerweise konduktometrisch.

Ein wesentliches Qualitätskriterium für eine Wasch-, 35 Bleich- sowie Reinigungsmittelzusammensetzung, welche eine

auf.

Aktivsauerstoffverbindung als Bleichmittel enthält, ist deren Lagerstabilität. Die Lagerstabilität der Bleichkomponente, hier also des umhüllten Alkalimetallpercarbonats, wird in erheblichem Umfang von 5 den in diesen Zusammensetzungen enthaltenen üblichen Bestandteilen beeinflußt; besonders stabilitätsmindernd sind silikatische Builder, wie Zeolithe und Schichtsilikate auf Alumosilikatbasis. Demgemäß wird die Lagerstabilität der Zusammensetzung durch den Aktivsauerstofferhalt 10 (Oa-Erhalt) nach 8-wöchiger Lagerung bei 30 °C und 80 % relativer Feuchte bestimmt. Für einen Qualitätsvergleich hat es sich als zweckmäßig erwiesen, parallel zur Lagerung erfindungsgemäßer Zusammensetzungen jeweils eine analoge Zusammensetzung dem Lagertest zu unterziehen, wobei sich 15 die analoge Zusammensetzung nur dadurch von der erfindungsgemäßen Zusammensetzung unterscheidet, daß sie anstelle des umhüllten Alkalimetallpercarbonats Natriumperborat-monohydrat enthält, und zwar in einer Menge, welche zu dem gleichen Aktivsauerstoffgehalt führt. 20 Natriumperborat-monohydrat enthaltende Wasch-, Bleich- und Reinigungsmittel zeigen eine für die Praxis völlig ausreichende Lagerstabilität, so daß man die Stabilität einer erfindungsgemäßen Zusammensetzung mit derjenigen einer Natriumperborat-monohydrat enthaltenden analogen 25 Zusammensetzung in Beziehung setzen kann: Der anspruchsgemäße Oa*-Erhalt ist demgemäß das in Prozent ausgedrückte Verhältnis des Oa-Erhalts der erfindungsgemäßen Zusammensetzung durch den Oa-Erhalt der analogen Natriumperborat-monohydrat enthaltenden 30 Zusammensetzung. Anspruchsgemäße Zusammensetzungen weisen einen Oa*-Erhalt von mindestens 70 %, vorzugsweise mindestens 80 % und besonders bevorzugt mindestens 90 %

Die erfindungsgemäßen Wasch-, Bleich- und
35 Reinigungsmittelzusammensetzungen enthalten außer einem umhüllten Alkalimetallpercarbonat übliche Wasch-, Bleich-

oder Reinigungsmittelbestandteile, wie sie eingangs bereits erwähnt wurden. Ein Hauptbestandteil der Zusammensetzungen sind oberflächenaktive Mittel aus der Reihe der kationischen, anionischen, nicht-ionischen, amphoteren und ampholytischen oberflächenaktiven Mittel. Eine weitere Hauptkomponente sind die bereits erwähnten Builder, wobei alumosilikatische Waschmittelbuilder aus der Reihe der Zeolithe, Schicht- oder Disilikate bevorzugt sind; weitere Builder sind beispielsweise Polyphosphate,

10 Aminopolyessigsäuren und Aminopolyphosphonsäuren,
Polyoxycarbonsäuren sowie biologisch abbaubare Polymere,
bevorzugt solche auf der Basis nachwachsender Rohstoffe.
Phosphathaltige Builder sind heute weniger bevorzugt.
Häufig enthalten die Zusammensetzungen auch alkalische und
15 anorganische Elektrolyte, wie beispielsweise Alkanolamine
und Silikate, Carbonate und Sulfate. Zusammensetzungen,
welche bei niedriger Temperatur wirksam waschen, bleichen
oder reinigen sollen, enthalten ferner Bleichaktivatoren,
etwa solche aus der Reihe der N-Acylverbindungen und
20 O-Acylverbindungen, wie beispielsweise

70 O-Acylverbindungen, wie beispielsweise Tetraacetylethylendiamin (TAED) und Nonanoyloxybenzolsulfonat (NOBS).

Eine erfindungsgemäße Wasch- und
Bleichmittelzusammensetzung setzt sich etwa wie folgt

25 zusammen: 5 bis 30 Gew.-%, vorzugsweise 10 bis 25 Gew.-%,
anionische und/oder nicht-ionische Tenside; 5 bis 70
Gew.-%, vorzugsweise 20 bis 50 Gew.-%, silikatische
Waschmittelbuilder; 0 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise 1 bis 8
Gew.-%, organische Builder; 2 bis 35 Gew.-%, vorzugsweise

10 bis 25 Gew.-%, umhülltes Alkalimetallpercarbonat; 0,3
bis 20 Gew.-%, vorzugsweise 1 bis 10 Gew.-%,
Bleichaktivatoren, ferner alkalische und anorganische
Elektrolyte, bei Bedarf Enzyme, und übliche Hilfsstoffe
sowie Wasser.

Reine Bleichmittel, wie sie als Zusatzmittel für bleichmittelfreie Waschmittel zur Anwendung gelangen können, enthalten üblicherweise 5 bis 95 Gew.-%, insbesondere 15 bis 70 Gew.-%, umhülltes

5 Alkalimetallpercarbonat; 2 bis 50 Gew.-%, insbesondere 5 bis 25 Gew.-%, Bleichaktivatoren; 0 bis 40 Gew.-% pH-regulierende Mittel, ferner übliche Hilfsstoffe und Wasser. Erfindungsgemäße Reinigungsmittel enthalten im allgemeinen Tenside, Builder, umhülltes Alkalimetallpercarbonat und

10 Aktivatoren; scheuernde Reinigungsmittel enthalten zusätzlich abrasiv wirkende Bestandteile.

Erfindungsgemäße Wasch-, Bleich- und Reinigungsmittelzusammensetzungen lassen sich durch homogenes Mischen von umhülltem Alkalimetallpercarbonat mit 15 üblichen Wasch-, Bleich- beziehungsweise Reinigungsmittelbestandteilen, welche in einzelner oder bereits vorgemischter Form vorliegen können, herstellen. Bei der vorgemischten Form handelt es sich zweckmäßigerweise um ein sprühgetrocknetes Produkt, das 20 wesentliche Bestandteile der Zusammensetzung bereits enthält; zur Herstellung einer Waschmittelzusammensetzung eignet sich demgemäß ein durch Sprühtrocknung oder Aufbaugranulation hergestelltes bleichmittelfreies Waschmittelturmpulver. Das erfindungsgemäße Verfahren ist 25 dadurch gekennzeichnet, daß ein teilchenförmiges, umhülltes Alkalimetallpercarbonat mit einem Morphologieindex von größer 0,03, einer Lösezeit von kleiner 10 Minuten und einer Aktivsauerstoffstabilität entsprechend einem Oa*-Erhalt der Zusammensetzung von mindestens 70 %, 30 vorzugsweise über 80 % und insbesondere über 90 %, bestimmt nach 8-wöchiger Lagerung bei 30 °C und 80 % relativer Feuchte, einsetzt, wobei der Morphologieindex, die Lösezeit und der Oa*-Erhalt, wie vorstehend erörtert, definiert sind. Außer dem homogenen Mischen kann das 35 Herstellverfahren auch weitere übliche Verfahrensschritte umfassen, etwa eine Granulierung oder Perlung der homogen

gemischten Zusammensetzung, etwa mittels bekannter Preßagglomeration oder Extrusion. Das bei der Herstellung einzusetzende umhüllte Alkalimetallpercarbonat weist vorzugsweise einen Morphologieindex von größer 0,04 und 5 insbesondere größer 0,06 auf.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung richtet sich auf umhülltes Alkalimetallpercarbonat mit einem Morphologieindex von größer 0,03 und einer Lösezeit von weniger als 10 Minuten und einem O_a^{\star} -Erhalt in einer 10 silikatische Builder enthaltenen Waschmittelzusammensetzung von mindestens 70 % nach 8-wöchiger Lagerung bei 30 °C und 80 % relativer Feuchte, wobei der Morphologieindex, die Lösezeit und der O_a *-Erhalt, wie vorstehend beschrieben, definiert sind, zur Verwendung in Wasch-, Bleich- und 15 Reinigungsmittelzusammensetzungen. Ein umhülltes Alkalimetallpercarbonat, wie insbesondere umhülltes Natriumpercarbonat, mit den vorgenannten Eigenschaften ist erhältlich, indem ein Alkalimetallpercarbonat, vorzugsweise eines durch Wirbelschicht-Sprühgranulation hergestellten 20 Alkalimetallpercarbonats, mit einem geringeren Morphologieindex als demjenigen des herzustellenden Produktes in an sich bekannter Weise umhüllt wird, beispielsweise durch Aufsprühen einer oder mehrerer Hüllkomponenten enthaltenden Lösungen auf dieses 25 Alkalimetallpercarbonat in der Wirbelschicht und Verdampfen des Wassers. Alternativ hierzu kann ein bereits umhülltes Alkalimetallpercarbonat mit der gewünschten ausreichenden Aktivsauerstoffstabilität, jedoch einem kleineren Morphologieindex und damit einer längeren Lösezeit 30 gegenüber den geforderten Daten des herzustellenden Produkts, durch Fraktionierung mittels Sieben erhalten. Bevorzugtes umhülltes Natriumpercarbonat ist im wesentlich

Wie bereits dargestellt, zeigen die erfindungsgemäßen 35 Wasch-, Bleich- und Reinigungsmittelzusammensetzungen bei

phosphor- und chloridfrei.

. WO 96/14388 PCT/EP95/04102

13

hoher Aktivsauerstoffstabilität eine Lösezeit von weniger als 10 Minuten. Es ist ein besonderer Vorteil der erfindungsgemäßen Zusammensetzungen, daß die Lösezeit des in ihnen enthaltenen umhüllten Alkalimetallpercarbonats 5 gezielt eingestellt werden kann, indem der Morphologieindex als Auswahlkriterium herangezogen wird. Die Steuerung der Freisetzung des Alkalimetallpercarbonats ist insbesondere dann von Interesse, wenn die Zusammensetzung oxidationsempfindliche Enzyme enthält: In derartigen Fällen 10 ist erwünscht, daß die Enzyme innerhalb der ersten wenigen Minuten während des Waschens, Bleichens oder Reinigens ihre Wirkung voll entfalten können, bevor das sich auflösende Alkalimetallpercarbonat Wasserstoffperoxid freisetzt und die Wirkung des Enzyms durch Oxidation hemmt. Durch die 15 Auswahl des Morphologieindex kann daher die gewünschte Lösezeit im Bereich von kleiner 10 Minuten eingestellt werden.

Durch die erfindungsgemäß mögliche kurze Lösezeit des Alkalimetallpercarbonats von weniger als 10 und 20 insbesondere weniger als 4 Minunten in den erfindungsgemäßen Zusammensetzungen erübrigt sich eine Verlängerung der Wasch-, Bleich- und Reinigungsdauer gegenüber Zusammensetzungen, welche anstelle eines Alkalimetallpercarbonats Natriumperborat-monohydrat enthalten, ohne daß eine geringere Lagerstabilität hingenommen werden muß.

Anhand der nachfolgenden Beispiele und Vergleichsbeispiele wird die Erfindung näher erläutert.

Beispiele

a) Bestimmung der Lagerstabilität in Waschmittelabmischungen:

Rest incl. Feuchte

Ein phosphatfreies aber zeolithhaltiges 5 Waschmittelpulver, Aktivator TAED und ein umhülltes beziehungsweise nicht-umhülltes Natriumpercarbonat (NaPc) beziehungsweise Natriumperborat-monohydrat (Pbmh) als Standard und Bezugsbleichmittel werden in einer solchen Menge gemischt, daß das Gemisch 5 % TAED 10 enthält und der O_a -Gehalt etwa 2,35 Gew.-% beträgt. Bestandteile im Waschmittelpulver in Gew.-%: Anionische Tenside 12 Nichtionische Tenside 8 36 Zeolith A 15 10 Soda 3 Na-silikate

31.

• WO 96/14388 PCT/EP95/04102

15

800 g des jeweiligen Gemischs werden in handelsüblichen, wasserabweisend imprägnierten und verklebten El-Waschmittelpaketen bei 30 °C und 80 % relativer Feuchte im Klimaschrank gelagert. Pro Entnahmetermin – nach 2, 4 und 8 Wochen – wird ein Paket gelagert. Der O_a -Gehalt wird in üblicher Weise permanganometrisch bestimmt; aus dem Ausgangs- O_a -Gehalt und dem O_a -Gehalt nach 2, 4 und 8 Wochen wird der jeweilige O_a -Erhalt in % ermittelt. Der auf den Standard bezogende O_a *-Erhalt errechnet sich gemäß der Formel: O_a *-Erhalt = $\frac{Oa - Erhalt(NaPc)}{Oa - Erhalt(Pbmh)} \cdot 100$. Der O_a -Erhalt des Standards mit Pbmh lag bei allen Beispielen und Vergleichsbeispielen im Bereich zwischen 89 und 93 %.

b) Bestimmung der Lösezeit:

15

25

5

10

2 g umhülltes Natriumpercarbonat werden in 1 l Wasser von 15 °C gerührt; die Lösezeit wird definiert als die Zeit, zu welcher 95 % gelöst sind; die Bestimmung erfolgt konduktometrisch.

20 c) Bestimmung des Morphologieindex (MI):

Das zu bestimmende Produkt wird unter Verwendung von Sieben der Nennwerte (mm) 0,1; 0,2; 0,3; 0,4; 0,5; 0,6; 0,71; 0,8 und 1,0 und bei Bedarf (Vergleichsbeispiele) zusätzlich 1,25 und 1,4 mm gesiebt. Die Fraktionen werden ausgewogen, und hieraus wird gemäß der Formel der MI ermittelt.

d) Nicht-umhülltes Natriumpercarbonat wurde, sofern nicht anders angegeben, gemäß DE-Patentanmeldung
 30 P 43 29 205.4 durch Wirbelschicht-Sprühgranulation hergestellt, wobei eine wäßrige
 Wasserstoffperoxidlösung und eine wäßrige
 Natriumcarbonatlösung, welche keinen phosphorhaltigen
 Kristallisationsinhibitor enthalten, mit Hilfe einer

5

Dreistoffzerstäuberdüse mit einem verlängerten
Zentralrohr und externer Mischung der Lösungen in eine
Wirbelschicht, die Keime enthält, deren Abmessungen
geringer sind als die der herzustellenden
Granulatteilchen, gesprüht werden und gleichzeitig
Wasser bei einer Wirbelschichttemperatur im Bereich von
40 bis 95 °C verdampft wird.

Sofern der gewünschte Morphologieindex nicht
unmittelbar durch die Wahl der Betriebsparameter
erzielt wird, werden gewünschte Produkte durch
Fraktionierung (Siebung) erhalten.

- e) Umhülltes Natriumpercarbonat:
- In einem Wibelschichttrockner werden auf eine unter 15 Verwendung der Trocknungsluft (Zulufttemperatur 100 bis 110 °C) aufgebaute Wirbelschicht aus dem zu umhüllenden Natriumpercarbonat (NaPc) hintereinander die Hüllkomponenten enthaltenden wäßrigen Lösungen aufgesprüht - zunächst eine MgSO₄-Lösung (20 Gew.-% 20 MgSO4), anschließend eine kombinierte Na₂CO₃/Natriumsilikat-Lösung (20 Gew.-% Na₂CO₃, 8 Gew.-% Natriumsilikat (SiO₂ : Na₂O etwa 3,5 : 1)). Die Temperatur der Wirbelschicht wird im Bereich von 50 bis 60 °C gehalten, nachgetrocknet wird bei 80 bis 90 °C. 25 Das Aufsprühen der Lösungen erfolgt unter Verwendung von üblichen Zweistoffdüsen mit Luft als Treibmittel.

Vergleichsbeispiele VB1 und VB2

Nicht-umhülltes, handelsübliches Natriumpercarbonat, hergestellt durch ein Kristallisationsverfahren, mit unterschiedlichem Morphologieindex MI wurde bezüglich des O_a -Erhalts während der Lagerung getestet. Die Ergebnisse des O_a -Erhalts folgen aus der Tabelle 1.

Tabelle 1
Oa-Erhalt (%)

VB1	a	b	С	d
MI	0,022	0,033	0,053	0,063
Start	100	100	100	100
2 Wo.	62	59	52	48
4 Wo.	40	35	31	29
8 Wo.	13	10	19	18

Wo. = Wochen Lagerdauer bei 30 °C und 80 % relativer 5 Feuchte

Die Lagerzeitstabilität des nicht-umhüllten Natriumpercarbonats ist, unabhängig vom MI, nicht ausreichend.

10 Umhülltes Natriumpercarbonat - handelsübliches durch Kristallisation hergestelltes Natriumpercarbonat wurde stabilisiert mit 4 Gew.-% MgSO4, 4 Gew.-% Soda und 1,6 Gew.-% Wasserglas - wurde bezüglich des Oa-Erhalts getestet. Die Ergebnisse folgen aus Tabelle 2.

Tabelle 2

VB2	a	b	С	d
MI	0,023	0,034	0,052	0,063
Start	100	100	100	100
2 Wo.	89	86	87	85
4 Wo.	78	73	73	72
8 Wo.	57	49	46	42

Der Einfluß des MI auf den Oa-Erhalt ist zunächst kaum erkennbar, erst nach 8 Wochen zeigten sich deutliche 5 Unterschiede.

Beispiele 1 bis 3

Natriumpercarbonat (NaPc), hergestellt gemäß der allgemeinen Vorschrift in Absatz d), wurde gemäß Absatz e)

10 umhüllt. Das Gewichtsverhältnis MgSO4 zu Soda zu Natriumsilikat betrug stets 5 zu 5 zu 2. Die Tabellen 3, 4 und 5 zeigen die Ergebnisse der Bestimmung des MI, der Lösezeit, der Schüttdichte (Sd), des Ausgangs-Oa-Wertes, des Oa-Erhalts nach 8 Wochen Lagerung bei 30 °C und 80 % relativer Feuchte sowie die Siebanalyse. Mit zunehmendem MI nimmt die Lösezeit ab, ohne daß der Oa-Erhalt gemindert wird.

In Beispiel 1 betrug die Hüllmenge insgesamt 12 %, in Beispiel 2 6 % und in Beispiel 3 4 %, jeweils bezogen auf 20 den Natriumpercarbonatkern.

Tabelle 3: NaPc mit 12 % Stabilisierungsmaterial

										
	0	0	0	0	0	6	0	1	0	0
	0,1	0	0	0	7	0	0	2	S	5
שש נ	0,2	0	0	0	æ	-	3	თ	15	20
Sieb in	0,3	0	н	0	14	m	19	20	25	30
auf S	0,4	2	က	10	16	56	59	31	30	25
in &	9,5	9	8	82	19	36	19	22	15	15
Anteil	9'0	14	37	9	20	25	0	10	ω	5
	0,71	7	31	1	ω	7	0	5	2	ı
Siebanalyse	8 '0	56	- 20	1	11	2	0	0	0	1
Sie	1,0	15	0	0	3.	0	0	0	0	t
	1,25	0	0	0	0	0	0	ı	,	ł
	1, 4	0	0	0	0	0	0	1	1	1
	Oa- Erhalt nach 8 Wo. in §	91	92	93	90	91	91	90	88	87
	o &	11,3	11,4	11,4	11,6	12, 1	11,3	11,4	11,6	11,3
	sd g/l	086	960	066	1000	1020	1070	1060		1060
	Löse zeit Min.	34	34			22	7,2	6,2		2,0
	M	0,014	0,017	0,026	0,036	0,036	0,048	0,051	0,064	0,075
	Ŗ.	1-1	1-2	1-3	1-4	1-5	1-6	1-7	1-8	1-9
	MI Löse Sd Oa zeit g/l % Min.	0,014 34 980	0,017 34 960	0,026 32 990	0,036 29 1000 11,	0,036 22 1020	0,048 7,2 1070	0,051 6,2 1060	10.064 2.5 1050 11.	

Tabelle 4: NaPc mit 6 % Stabilisierungsmaterial

	0	27 10 1 0 0 0 0	18 6 1 1 0	19 17 9 1 0	21 1 0 0	18 10 2 0	25 10 2 0	35 20 8 0	32 20 4 0	35 15 2 0	32 16 6 2
	4 2 0	10 1 0	6 1	17 9	21 1	10	10	20	50	15	16
	4 2	10 1	9	17	21						
	4	10				18	25	35	32	. 35	32
			18	19							
	7	27		ŀ	44	30	33	22	20	27	27
	<u> </u>		32	25	29	25	17	14	15	14	15
•	12	26	32	17	ري د	10	0	5	7	ഹ	2
	ဖ	10	9	9	0	5	4	2	2	.5	0
÷	99	16	m	ഹ	0	0	0	0	0	0	0
) 1	m	9	F-1	-	0.	0	0	0	0	0	0
C7 'T	0	4	0	0	0	1	ŀ	ı	ı	1	١
7 T	0	,	0		0		ı	,	1	1	ı
Oa- Erhalt nach 8 Wo. in %	88	87	98	88	68	98	87	. 89	86	88	87
О % С	11,9	13,4	13,0	13,2	12,7	12,9	12,8	13,1	13,0	12,8	12,9
sd g/1	1000	930	1110	1080	1060	1050	1070	1040	1050	1060	1050
Löse zeit Min.	11	10,5	8,6	4,6	4,2	3,9	2,1	1,2	1,0	6'0	6,0
I W	0,015	0,024	0,030	0,041	0,044	0,049	0,054	0,066	0,071	0,075	0,081
Nr.	2-1	2-2	2-3	2-4	2-5	2-6	2-7	2-8	2-9	2-10	2-11
	. MI Lose Sd Oa Oa 1/4 1/2 1/2 1/2 1/2 1/2 1/2 1/2 1/2 1/2 1/2	MI Lôse Sa Oa Oa 1/3 1/2 1/2 1/2 1/2 1/2 1/2 1/2 1/2 1/2 1/2	MI Lose Sd Oa Oa 1,7 1,20 170 770 770 770 770 770 770 770 770 77	Min. Min. Mo. in 8	Min. Min. Mo. in 8	Min. His bar and bar a	Min. Min. Mo. in 8 1 0,015 11 1000 11,9 88 0 0 0 3 66 6 2 0,024 10,5 930 13,4 87 - 4 6 16 10 3 0,030 8,6 1110 13,0 86 0 0 1 3 6 4 0,041 4,6 1080 13,2 88 - 0 1 5 6 5 0,044 4,2 1060 12,7 89 0 0 0 0 5 6 0,049 3,9 1050 12,9 86 0 0 5	Min. Min. Mo. in 8 Erhalt No. in 8 Mo. in 10,00 Mo. in 8 Mo. in 10,00 Mo.	Min. Min. Mo. in 8 Erhalt Mo. in 8 Mo. in 9 Mo.	Min. Min. Mo. in 8 No. in	Min. Min. Min. Min. Mo. in 8

Tabelle 5: NaPc mit 4 % Stabilisierungsmaterial

		0	0	0	0	0	0	0	5
		0,1	0	၁	3	9	9	2	L
44	יוחוו	0,2	-	2	8	15	17	19	11
40	11 021	0,3	ഹ	12	15	12	25	26	36
auf Sieb in	aur 5.	0,4	15	20	17	27	28	32	62
		0,5	31	28	32	25	15	10	L
	Tan	9,0	31	25	15	10	7	S	2
6	oredandyse Ancert In a	0,71	13	10	8	5	2	0	0
	Janaı	8 '0	4	က	2	0	0	ı	0
	216	1,0	0	0		0	1	ı	1
		1,25	0	0		ı	ı	ı	ı
		1,4	1			'	1	ı	1
		Oa- Erhalt nach 8 Wo. in 8	98	84	83	. 85	84	98	84
		oa *	13,7	13,5	13,6	13,4	13,5	13,6	1050 13,7
		sd g/1	096	096	970	066	1030	1020	1050
*		Löse zeit Min.	10,3	8,7	4,2	2,3	1,8	0,8	8'0
		Ä	0,027	0,032	0,042	0,055	0,068	0,074	0,091
		N r	3-1	3-2	3-3	3-4	3-5	3-6	3-7

Patentansprüche

- Teilchenförmige Wasch-, Bleich- oder Reinigungsmittelzusammensetzung, enthaltend umhülltes Alkalimetallpercarbonat und übliche Wasch-, Bleichoder Reinigungsmittelbestandteile, insbesondere . 5 silikatische Builder, mit einem Oa*-Erhalt der Zusammensetzung nach 8-wöchiger Lagerung bei 30 °C und 80 % relativer Feuchte von mindestens 70 %, wobei der Oa*-Erhalt das in Prozent ausgedrückte Verhältnis des Oa-Erhalts der Zusammensetzung zum Oa-Erhalt einer in 10 gleicher Weise gelagerten Oa-gleichen analogen Zusammensetzung mit Natriumperborat-monohydrat anstelle des umhüllten Natriumpercarbonats ist, einer Lösezeit des umhüllten Alkalimetallpercarbonats von weniger als 10 Minuten, gemessen als Lösezeit für 95 %ige Auflösung 15 in Wasser bei 15 °C und einer Konzentration von 2 g/l Wasser, und einem Morphologieindex MI des umhüllten Alkalimetallpercarbonats von größer 0,03, wobei MI durch die Formel MI = $0.0448 \cdot CV + 3.61 \cdot 10^6 \cdot d^{-3}$, der Variationskoeffizient CV durch die Formel CV = σ/d , 20 die mittlere Korngröße d durch die Formel $d = \sum d_i \cdot w_i / 100$ und die Standardabweichung o durch die Formel $\sigma = \sqrt{\sum (d_i - d)^2} \cdot w_i / 100$ definiert sind, worin d_i für die mittlere Partikelgröße (arithmetisches Mittel zwischen zwei Sieben) der Korngrößenfraktion i und w. für den 25 Gewichtsanteil dieser Fraktion stehen und die Fraktionen aus der Siebung unter Verwendung von Sieben im etwa 0,1 mm-Abstand von 0,1 bis 0,8 mm und eines 1,0 mm Siebes erhalten werden.
 - 30 2. Zusammensetzung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie umhülltes Natriumpercarbonat mit einer einoder mehrschichtigen Umhüllung enthält, wobei die Umhüllung 1 bis 15 Gew.-% des Natriumpercarbonatkerns ausmacht.

WO 96/14388 PCT/EP95/04102

23

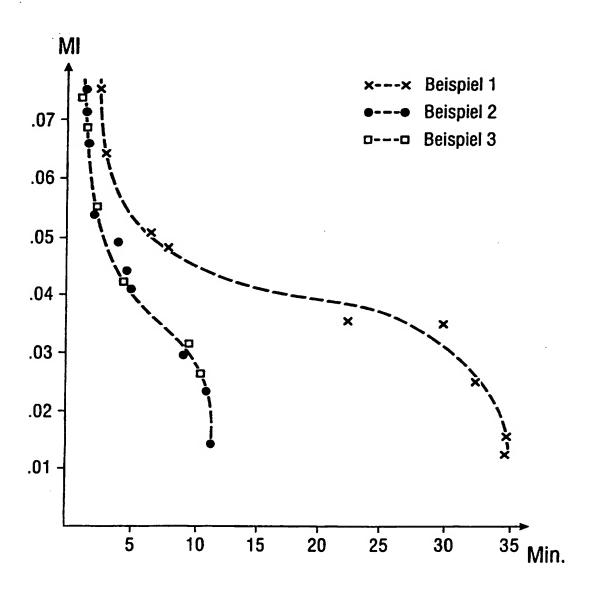
- Zusammensetzung nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß der Morphologieindex des umhüllten Alkalimetallpercarbonats größer als 0,04 ist.
- 5 4. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß das umhüllte Alkalimetallpercarbonat einen durch Wirbelschicht-Sprühgranulation hergestellten Alkalimetallpercarbonatkern aufweist.
- 10 5. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 2 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß sie Natriumpercarbonat mit einer Umhüllung aus einer oder mehreren Verbindungen aus der Reihe Soda, Natriumbicarbonat, Alkali- und Erdalkalimetallsalze von Mineralsäuren, insbesondere Na- und Mg-Sulfate, Alkalimetall- und Erdalkalimetallsilikate, Alkalimetallborate und -perborate enthält.
 - Zusammensetzung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5,
- 20 dadurch gekennzeichnet, daß der O_a *-Erhalt der Zusammensetzung nach 8-wöchiger Lagerung bei 30 °C und 80 % relativer Feuchtigkeit mindestens 90 % beträgt.
- Zusammensetzung nach einem oder mehreren der Ansprüche
 1 bis 6,
 dadurch gekennzeichnet,
 daß die Lösezeit des umhüllten
 Alkalimetallpercarbonats, gemessen gemäß Anspruch 1,
 gleich oder kleiner 4 Minuten ist.

- 8. Zusammensetzung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 7,
 - dadurch gekennzeichnet,
 - daß sie im wesentlichen phosphatfrei ist und einen
- 5 alumosilikatischen Waschmittelbuilder aus der Reihe der Zeolithe oder Schichtsilikate enthält.
 - Zusammensetzung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet,
- daß sie 2 bis 50 Gew.-% umhülltes Natriumpercarbonat, silikatische Waschmittelbuilder und zusätzlich ein oder mehrere oberflächenaktive Stoffe und einen oder mehrere Bleichaktivatoren, jeweils in wirksamer Menge, enthält.
- Zusammensetzung nach einem oder mehreren der Ansprüche
 1 bis 9,
 dadurch gekennzeichnet,
 daß sie zusätzlich waschwirksame Enzyme enthält.
 - 11. Verfahren zur Herstellung einer Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 10, umfassend homogenes
- Mischen von umhülltem Alkalimetallpercarbonat mit üblichen Wasch-, Bleich- oder Reinigungsmittelbestandteilen in einzelner oder in vorgemischter Form, dadurch gekennzeichnet,
- daß man teilchenförmiges umhülltes Alkalimetallpercarbonat mit einem Morphologieindex von größer 0,03, einer Lösezeit von kleiner 10 Minuten und einer Aktivsauerstoffstabilität, entsprechend einem O_a^* -Erhalt der Zusammensetzung von mindestens 70 %,
- bestimmt nach 8-wöchiger Lagerung bei 30 °C und 80 % relativer Feuchte, einsetzt, wobei der Morphologieindex, die Lösezeit und der Oa*-Erhalt gemäß Anspruch 1 definiert sind.

WO 96/14388 PCT/EP95/04102

25

12. Umhülltes Alkalimetallpercarbonat, insbesondere umhülltes Natriumpercarbonat, mit einem Morphologieindex von größer 0,03 und einer Lösezeit von weniger als 10 Minuten und einem Oa*-Erhalt in einer silikatische Builder enthaltenden Waschmittelzusammensetzung nach 8-wöchiger Lagerung bei 30 °C und 80 % relativer Feuchte von mindestens 70 %, wobei der Morphologieindex, die Lösezeit und der Oa*-Erhalt gemäß Anspruch 1 definiert sind, geeignet zur Verwendung in Zusammensetzungen gemäß einem der Ansprüche 1 bis 9.



Hig: 1

A. CLASS IPC 6	ification of subject matter C11D3/39 C01B15/10		
	Goding GPO as to both national class	ifertion and IPC	
	to International Patent Classification (IPC) or to both national class	andous and C	
	S SEARCHED to current the control of	tion symbols)	
IPC 6	C11D C01B		
Documento	tion rearched other than minimum documentation to the extent that	such documents are included in the fields a	earched
Flectronic d	lata base consulted during the international search (name of data ba	se and, where practical, search terms used)	
	•		
C. DOCUM	SENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the	relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP,A,O 451 893 (UNILEVER) 16 Octo cited in the application see claims 1,10	ober 1991	1
P,A	EP,A,O 634 482 (PROCTER & GAMBLE January 1995 see claim 1) 18	1
P,A	EP,A,O 623 553 (MITSUBISHI GAS C COMPANY) 9 November 1994 see claim 1	HEMICAL	1
	-		
Furt	her documents are listed in the continuation of box C.	X Patent family members are listed	in annex.
	tegories of cited documents:	T later document published after the into or priority date and not in conflict with the conflict with	ernational filing date
consid	ent defining the general state of the art which is not leted to be of particular relevance document but published on or after the international	cited to understand the principle or the invention "X" document of particular relevance; the	dained invention
filing		cannot be considered novel or cannot involve an inventive step when the de	t be considered to
O docum	is cited to establish the publication date of another no other special reason (as specified) ent referring to an oral disclosure, use, exhibition or	"Y" document of particular relevance; the cannot be considered to involve an in document is combined with one or m ments, such combination being obvio	ore other such docu-
'P' docum	means ent published prior to the international filing date but have the enjoying date claimed	in the art. "A" document member of the same patent	
	actual completion of the international search	Date of mailing of the international ca	
	February 1996	19 FEBRUARY	1996
Name and	mailing address of the ISA	Authorized officer	
	European Patent Office, P.B. 5818 Patenthaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+ 31-70) 340-3016	Van Bellingen, I	

1

nemation on patent family members

PCT/EP 95/04102

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)		Publication date	
EP-A-451893	16-10-91	AU-B- AU-B- CA-A- CA-C- JP-A- JP-B- KR-B- US-A-	634045 7413291 2039556 2039556 4227693 7078237 9508984 5236613	11-02-93 10-10-91 10-10-91 05-09-95 17-08-92 23-08-95 10-08-95 17-08-93	
EP-A-634482	18-01-95	AU-B- WO-A-	7330694 9502670	13-02-95 26-01-95	
EP-A-623553	09-11-94	JP-A- US-A- JP-A- JP-A-	7017710 5462804 7017703 7069606	20-01-95 31-10-95 20-01-95 14-03-95	

A. KLASS IPK 6	C11D3/39 C01B15/10		
Nach der L	mernationalen Patentidassifikation (IPK) oder nach der nationalen K	Jassifikation und der IPK	
B. RECHI	RCHIERTE GEBIETE		
Recharchics IPK 6	ter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymb C11D C01B	ane y	
Recherchier	te aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, s	oveit diese unter die recherchierten Gebiet	e fallen
Während de	r internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (P	Name der Datenbank, und evil. verwendete	Suchbegriffe)
C. ALS W	ESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angal	be der in Betracht kommenden Teile	Betr, Anspruch Nr.
A	EP,A,O 451 893 (UNILEVER) 16.Okto in der Anmeldung erwähnt siehe Ansprüche 1,10	bber 1991	1
P,A	EP,A,O 634 482 (PROCTER & GAMBLE) 18.Januar 1995 siehe Anspruch 1)	1
P,A	EP,A,O 623 553 (MITSUBISHI GAS CH COMPANY) 9.November 1994 siehe Anspruch 1	HEMICAL	1
		·	
	tere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu ehmen	X Siche Anhang Potentiamilie	
* Besondere 'A' Veröff aber n 'E' älteres Amme 'L' Veröff chein andere soll on ausgei 'O' Veröff eine E 'P' Veröff dem b	Ekntegorien von angegebenen Veröffentlichungen: entlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, sicht als besonders bedeutsam anzusehen ist Dolament, das jedoch erst am oder nach dem internationalen idedatum veröffentlicht worden ist entlichung, die geeignet ist, einen Prioritätuanspruch zweifelhaft er- en zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer en im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden der die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie führt) entlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, kenutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht entlichung, die vor dem internationalen Ammeldedatum, aber nach eenspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist	"T' Spätere Veröffentlichung, die nach der oder dem Prioritätsdatum veröffentlich Anmeldung nicht hodlidiert, condern in Erfindung zugrundeliegenden Prinzipa Theorie angegeben ist "X' Veröffentlichung von besonderer Bede hann allein aufgrund dieser Veröffentlichung von besonderer Bede hann nicht als auf erfinderischer Tätigheit beruhend betri "Y' Veröffentlichung von besonderer Bede hann nicht als auf erfinderischer Tätig werden, wenn die Veröffentlichung m Veröffentlichung die verbindung für einen Fachmann "&' Veröffentlichung, die Mitglied derselb Abcendedatum des mternationalen Re	ar zum Verständnis des der oder der ihr zugrundeliegenden utung die beanspruchte Erfindung ichtung nicht als neu oder auf ochtet werden utung die beanspruchte Erfindung theit beruhend betrachtet t einer oder mehreren anderen i Verbindung gebracht wird und en Potentfamilie ist
	Abschlusses der internationalen Recherche .Februar 1996	19. 02. 96	VI. 10 10 10 10 10 10 10 10 10 10 10 10 10
Name und	Postanschrift der Internationale Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tz. 31 651 epo nl, Fax (+31-70) 340-3016	Bevollmächtigter Bediensteter Van Bellingen, I	

Angaben zu Veröffentlichung...., die zur selben Patentfamilie gehören

PCT/EP 95/04102

Im Recherchenbericht ngeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung	
EP-A-451893	16-10-91	AU-B- AU-B- CA-A- CA-C- JP-A- JP-B- KR-B- US-A-	634045 7413291 2039556 2039556 4227693 7078237 9508984 5236613	11-02-93 10-10-91 10-10-91 05-09-95 17-08-92 23-08-95 10-08-95 17-08-93	
EP-A-634482	18-01-95	AU-B- WO-A-	7330694 9502670	13-02-95 26-01-95	
EP-A-623553	09-11-94	JP-A- US-A- JP-A- JP-A-	7017710 5462804 7017703 7069606	20-01-95 31-10-95 20-01-95 14-03-95	